

**BREVET D'INVENTION**

N° 1.200.180

Classification internationale :

C 03 c



Procédé de régénération de bains d'attaque du verre.

CORNING GLASS WORKS résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 3 février 1958, à 13<sup>h</sup> 20<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré le 29 juin 1959. — Publié le 18 décembre 1959.

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 18 février 1957,  
aux noms de MM. Richard Edward ALLEN et Daphne Land ROTHERMEL.)

La présente invention a pour objet des perfectionnements au procédé d'attaque sélective du verre usiné ou sculpté par voie chimique, décrit dans le brevet français n° 1.065.713, du 30 août 1952 de la demanderesse. L'invention se rapporte plus particulièrement aux solutions d'attaque fluorhydrique utilisées dans le procédé objet du brevet précité et à la régénération de ces solutions pour prolonger leur emploi effectif et permettre des opérations d'attaque pratiquement continues.

On rappelle que ce procédé consiste à former à l'intérieur d'un objet en verre un dessin comprenant des cristallites choisies dans le groupe silicate de lithium, bi-silicate de baryum ou un fluorure de métal alcalin tout en laissant inaltéré le reste de l'objet en verre puis en traitant ensuite le verre à l'aide d'une solution aqueuse diluée d'acide fluorhydrique pour dissoudre d'une manière préférentielle une partie du verre. Dans les objets en verre contenant des cristallites disposées suivant un dessin, la portion du verre contenant les cristallites est attaquée ou dissoute par l'acide fluorhydrique à une vitesse différente de celle de la partie restante du verre. Le rapport entre ces vitesses d'attaque différentes peut atteindre 50 : 1 et dépend des facteurs tels que composition du verre, type de cristallites et concentration, composition et température de la solution acide d'attaque. En général, les rapports optima d'attaque sont obtenus pour les verres contenant du lithium comprenant des cristallites du type silicate de lithium. A titre d'exemple, la présente invention est décrite en se rapportant aux types de verre ou l'attaque d'un verre contenant des cristallites est plus rapide que celle d'un verre clair correspondant.

Le procédé peut être largement utilisé dans la production d'objets en verre de forme compliquée et/ou d'objets munis de dessins précis tels que des panneaux pour circuits imprimés, plaques d'impression, écrans, panneaux d'instruments et

similaires. Il est aussi extrêmement utile pour la production d'objets en verre perforés avec précision tels que les masques perforés en verre pour tubes récepteurs de télévision en couleur. De tels masques sont faits d'une feuille de verre mince portant des milliers de trous de dimensions précises et régulièrement espacés par 6,45 cm<sup>2</sup> (un pour carré) de surface de verre.

On s'est aperçu, toutefois, que dans un grand nombre de ces applications, la réussite de ces opérations dépend, en définitive, de la possibilité d'employer un procédé continu standardisé dans lequel on utilise une solution acide d'attaque pendant une certaine période de temps pour graver successivement des objets de verre similaires suivant des données déterminées. Les expériences faites dans ce but ont, toutefois, montré que les taux d'attaque du verre et que le rapport de la vitesse d'attaque dans la partie claire et dans la partie contenant les cristallites, varient dans une grande mesure avec la composition et la concentration de la solution d'acide fluorhydrique d'attaque. Un procédé standardisé exige donc des moyens pour maintenir la solution d'attaque à une concentration et à une composition constantes.

L'expédient le plus facile consistant à utiliser une solution fraîche est impraticable aussi bien en raison du facteur prix que du problème de l'évacuation de l'acide usé. Il est donc très désirable de trouver des moyens efficaces de régénération de la solution et la présente invention a pour principal but de procurer de tels moyens.

On avait tout d'abord pensé qu'un bain acide d'attaque pouvait être régénéré simplement en lui ajoutant suffisamment d'acide fluorhydrique pour compenser celui utilisé lors de l'attaque, c'est-à-dire en réagissant avec les constituants oxydes du verre et les cristallites qui y sont contenues pour former les fluorures correspondants. Cependant, les tentatives d'utilisation d'un bain régénéré de

cette façon ont montré que la vitesse d'attaque de l'attaque la plus rapide de la portion d'un verre contenant les cristallites diminuait continuellement même quand la concentration acide apparente du bain était maintenue constante. Les recherches expérimentales ont démontré que du  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  se formait pendant la dissolution de  $\text{SiO}_2$  qui est un des constituants principaux du verre, et qu'une partie importante de l'acide fluorhydrique apparemment présent devenait donc inefficace pour l'attaque. La demanderesse a alors établi qu'il était nécessaire de maintenir une concentration constante de HF libre, c'est-à-dire existant en plus du HF présent sous forme de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , afin de maintenir une vitesse d'attaque standard pour le verre contenant des cristallites.

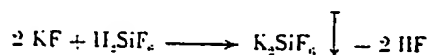
Ceci, cependant, s'est montré n'être qu'une solution partielle du problème puisqu'il s'est avéré que la vitesse différentielle d'attaque décroissait pour un bain âgé, régénéré et réutilisé de cette manière; cela signifie que dans un objet les parties de verre clair et celles contenant des cristallites ont, dans un tel bain, tendance à être attaquées à des vitesses plus rapprochées, même si la vitesse d'attaque des parties contenant des cristallites demeure constante. La demanderesse a lors constaté que ce changement de vitesse différentielle d'attaque, inattendu et indésirable, était dû en grande partie, sinon entièrement, à l'accumulation de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  dans le bain d'attaque. Bien qu'aucune explication satisfaisante puisse être donnée pour cette différence imprévisible du comportement du verre, contenant des cristallites et du verre n'en contenant pas, la nécessité de contrôler également les concentrations du HF et de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$ , des solutions d'attaque régénérées, apparaît clairement.

Un remède évident consiste à remplacer périodiquement une quantité suffisante de l'acide usé par un mélange approprié d'acide frais et d'eau pour maintenir le  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  à une faible concentration, et la concentration de l'acide fluorhydrique libre à la valeur initiale désirée. Bien que ce procédé soit efficace, il est d'un emploi limité et très

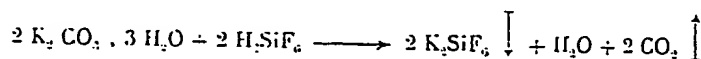
coûteux puisque de grosses quantités croissantes d'acide fluorhydrique utilisables d'autre part sont éliminées à chaque instant. Il est évident qu'il est nécessaire de mettre au point une méthode de contrôle de la solution de décapage en neutralisant le  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  sans affecter la solution d'acide fluorhydrique et le second objet de la présente invention est de procurer une telle méthode.

La demanderesse a établi qu'un bain d'acide fluorhydrique peut être efficacement et économiquement régénéré en précipitant une partie au moins de  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  formé pendant l'attaque, en enlevant du bain le silico fluorure précipité et en ajoutant au bain une quantité suffisante d'acide fluorhydrique frais pour compenser celle consommée pendant l'attaque et pendant la régénération en ramenant ainsi la concentration de l'acide fluorhydrique dans le bain à une valeur prédéterminée.

Tout sel soluble compatible dont l'ion métal forme un silico-fluorure relativement insoluble et un fluorure soluble, peut être utilisé pour la précipitation. On a, toutefois, constaté que les sels de potassium sont particulièrement efficaces dans ce but. Il faut prendre garde, en choisissant le sel à employer, à ne pas introduire dans le bain un ion qui interférera avec l'attaque ultérieure ou aura une influence néfaste sur l'équipement utilisé. Les ions de nitrate ou de sulfate, par exemple, doivent être évités dans le cas où l'acide correspondant formé par ces ions peut avoir un effet corrosif. Le fluorure de potassium peut être utilisé conformément à la réaction ci-après :



et n'introduit que des ions de fluorure existant déjà dans le bain. Toutefois, l'utilisation de ce sel est assez onéreuse et oblige à tenir compte de la quantité d'acide qu'il apporte au bain. Pour ces raisons, il est souvent préférable d'utiliser du carbonate de potassium soit anhydre, soit hydraté, puisque conformément à la réaction ci-après :



l'ion carbonate se décompose et peut donc être négligé tant qu'il s'agit de l'effet ultérieur soit sur le procédé soit sur l'équipement.

En pratique, au cours de l'utilisation du bain d'attaque, la solution acide passe continuellement à travers un filtre avec addition de quantités mesurées de la solution de précipitation dont la quantité exacte est contrôlée par un dispositif sensible à la concentration de l'acide fluosilicique dans la solution. Le silico-fluorure formé est enlevé lorsque la matière est pompée à travers le filtre et,

tandis que le liquide filtré est ramené au bain d'attaque, des quantités mesurées d'acide fluorhydrique sont ajoutées, les quantités exactes d'acide étant à nouveau contrôlées par un dispositif sensible à la concentration de l'acide fluorhydrique. Dans la plupart des cas d'emploi, cependant, un dispositif compliqué de ce genre et le contrôle précis qu'il permet ne sont pas nécessaires. En général, il est suffisant d'ajouter périodiquement au bain d'attaque une quantité prédéterminée et mesurée d'agents de précipitation et de faire circuler

la totalité du bain à travers un filtre, en employant une couche de décantation intermédiaire si on le désire. Pour plus de facilité, on prévoit un bain double de sorte que l'un des bains peut être utilisé pendant que l'autre est en cours de régénération.

On a de plus constaté que, pour différentes raisons, il est inutile et indésirable d'enlever complètement le  $H_2SiF_6$  présent dans le bain d'attaque. Ainsi quand cet acide est complètement précipité, l'attaque du bain régénéré est fréquemment tout à fait variable. La raison de ce qui précède n'a pas été complètement établie. Il est présumable cependant qu'il se forme en quelque sorte une solution super-saturée et que des sels capables de bloquer l'attaque sont par la suite déposés sur tous les verres introduits dans le bain régénéré. Suivant une théorie, des ions potassium restent dans la solution régénérée et tendent à se rassembler sur une nouvelle surface de verre pour interférer avec l'attaque. Une seconde théorie suggère que la solubilité de certains fluorures métalliques formés pendant l'attaque, le fluorure de lithium par exemple, est liée à la présence de  $H_2SiF_6$  et que la solubilité de ces sels est altérée dans une telle mesure, par l'enlèvement complet de cette matière qu'il se forme une solution super-saturée. Quelle que soit l'explication, cependant, nos recherches ont indiqué qu'il est bon de maintenir en tous temps au moins une faible concentration positive de  $H_2SiF_6$  dans un bain d'attaque régénéré.

Dans les procédés d'attaque, et particulièrement dans la perforation du verre, il est souvent désirable de donner à la perforation une certaine conicité contrôlée. Par exemple, le fonctionnement satisfaisant de certaines ouvertures ou de certains masques perforés dans les tubes à rayons cathodiques, dépend de la conicité contrôlée des ouvertures ou perforations afin que les électrons soient convenablement transmis et non perturbés ou absorbés lorsqu'ils atteignent les perforations du masque sous un petit angle. Attendu que le rapport de l'attaque différentielle peut être modifié en faisant varier la concentration du  $H_2SiF_6$ , il est possible d'établir une relation entre la concentration de l'acide et la vitesse d'attaque et d'assurer ainsi le degré de conicité voulu aux perforations obtenues par l'attaque chimique. Ainsi en produisant des masques perforés en attaquant un verre ayant un rapport de vitesses d'attaque de 35 à 1 dans l'acide fluorhydrique à 10 %, il a été établi qu'il était pratique de travailler avec des solutions de décapage dans lesquelles la concentration de  $H_2SiF_6$ , exprimée en  $SiO_2$ , est maintenue dans une gamme de concentration équivalente à 2-5 %  $SiO_2$ . En général, des concentrations plus fortes de  $H_2SiF_6$  produisent une conicité trop grande, tendent à abaisser trop fortement la vitesse d'attaque et à produire sur le verre attaqué une surface non unie, alors

que des concentrations plus faibles ne permettent pas d'obtenir la conicité convenable.

La demanderesse a également constaté qu'afin d'obtenir les résultats optima en utilisant un bain régénéré il était bon d'agiter le bain pendant l'attaque et de le maintenir à une température de 25° ou plus. Avec des températures plus basses et/ou un bain non agité, le rapport d'attaque à tendance à varier irrégulièrement probablement en raison de la conservation partielle sur le verre de produits de décapage insolubles. L'agitation du bain peut être réalisée d'une façon satisfaisante soit en le remuant mécaniquement pendant l'attaque soit en appliquant avec force l'acide à la surface à attaquer, comme par pulvérisation.

A titre d'exemple supplémentaire le procédé de régénération d'un bain d'attaque utilisé pour la production des masques perforés en verre est décrit ci-après. Des feuilles minces de verre ayant approximativement la composition ci-après : 79,5 %  $SiO_2$ , 10 %  $Li_2O$ , 5 %  $K_2O$ , 4 %  $Al_2O_3$ , 1 %  $ZnO$  et de petites quantités d'agents d'affinage et photo-sensibilisants ont été soumises à un traitement photo-thermique tel que celui décrit dans le brevet 1.065.718 déjà cité, afin de produire dans le verre le dessin voulu de cristallites en vue de l'attaque sélective. Les feuilles de verre ainsi traitées avaient un rapport différentiel d'attaque de 35 à 1. Elles ont été alors successivement suspendues au-dessus d'un bain d'attaque contenant environ 54,3 gallons (environ 246,52 litres) d'une solution d' $HF$  à 10 % et attaquées pendant un temps prédéterminé en projetant de l'acide vers le haut sur la surface tournée vers le bas des feuilles de verre à l'aide d'un dispositif à palettes rotatives convenable afin de produire les orifices coniques voulus dans les feuilles. Pendant l'attaque, il se forme des fluorures métalliques tels que  $LiF$ ,  $KF$ ,  $AlF_3$  et  $ZnF_2$ , ou leurs combinaisons, et le  $SiO_2$  attaqué est converti en  $H_2SiF_6$ . Dès que le bain a atteint une concentration de cet acide équivalent à 5 %  $SiO_2$ , l'attaque a été arrêté et (18,16 kg environ) 40 livres de  $2K_2CO_3 \cdot 3H_2O$  ont été ajoutés au bain d'attaque. La bouillie résultante contenant du fluosilicate de potassium précipité a été filtrée à travers un filtre en tissu et reversée dans le système d'attaque avec une quantité suffisante d'acide fluorhydrique à 60 % et d'eau pour maintenir le bain à un volume relativement constant et la concentration en  $HF$  libre à environ 10 %.

Le précipité enlevé par filtrage a été neutralisé et éliminé. En variante, le précipité peut être séché et récupéré comme sous-produit.

Le présent procédé a une valeur particulière dans la production de masques perforés puisqu'il n'y a virtuellement aucune limite au nombre de fois où le bain peut être régénéré. En outre, comme indiqué ci-dessus, le bain est maintenu constam-

ment entre les limites désirées de concentration de  $H_2SiF_6$  pour la production de perforations possédant la conicité désirée.

#### RÉSUMÉ

La présente invention a pour objet :

1° Un procédé de régénération d'une solution d'acide fluorhydrique dans laquelle de l'acide fluosilicique s'est formé pendant l'attaque de verres contenant de la silice, ce procédé comportant la neutralisation d'une partie au moins de l'acide fluosilicique formé et l'addition d'une quantité suffisante d'acide fluorhydrique pour rétablir la concentration initiale d'acide fluorhydrique libre dans la solution;

2° Un procédé suivant 1°, comprenant, en outre, les points suivants pris isolément ou en diverses combinaisons :

a. La solution d'acide fluorhydrique est régénérée pour maintenir des vitesses et des rapports d'attaque pratiquement constants pendant l'attaque d'un verre siliceux qui a été traité photo-thermiquement pour rendre une partie du verre plus soluble que la partie restante;

b. La solution d'acide fluorhydrique est régénérée pour produire des perforations coniques dans un objet en verre en maintenant la concentration en acide fluorhydrique constante et la teneur en acide fluosilicique dans une gamme correspondant au degré de conicité;

c. Le sel ajouté est du carbonate de potassium;

d. Une partie du verre est traitée photo-thermiquement pour la rendre plus rapidement soluble que la partie restante, consistant à maintenir pratiquement constantes les vitesses et les rapports d'attaque en ajoutant de l'acide fluorhydrique à la

solution d'attaque et en neutralisant l'acide fluosilicique formé pendant l'attaque pour maintenir dans la solution d'attaque ces matières à des concentrations contrôlées:

e. L'acide fluosilicique est précipité en ajoutant un sel de potassium à la solution d'attaque;

f. La quantité de sel de potassium ajoutée est insuffisante pour réagir complètement avec l'acide fluosilicique présent;

g. La solution d'attaque est maintenue, pendant l'attaque, à une température d'au moins 25°;

h. La solution d'attaque est projetée sur la surface du verre à attaquer;

i. La solution d'attaque est agitée pour créer une action de lavage sur la surface du verre en cours d'attaque.

3° Un procédé suivant 1° et 2° où le verre est suspendu au-dessus de l'agent de décapage avec la surface à attaquer tournée vers le bas et ledit agent étant projeté vers le haut contre ladite surface.

4° Un procédé suivant 1° à 3°, où le verre à traiter est un verre au silicate de lithium.

5° Un procédé suivant 1° à 4°, qui comprend l'addition d'acide frais en une quantité suffisante pour maintenir constante la concentration en acide fluorhydrique, la précipitation périodique et l'évacuation d'une partie de l'acide fluosilicique formé pendant l'attaque pour maintenir la teneur en acide fluosilicique du bain dans une gamme correspondant au degré de conicité que doit présenter la perforation.

CORNING GLASS WORKS.

Par procuration :

Pierre BERTRAND.